

RFプラズマCVD法による絶縁膜堆積と発光分光測定に関する研究

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 熊懷, 正彦 メールアドレス: 所属: |
| URL | https://doi.org/10.15118/00005127 |

| | |
|--------|---|
| 氏名 | クマダキ マサヒコ 熊懷 正彦 |
| 学位論文題目 | RF プラズマ CVD 法による絶縁膜堆積と発光分光測定に関する研究 |
| 論文審査委員 | 主査 教授 伊藤 秀 範 教授 福 田 永 教授 佐 藤 孝 紀 准教授 川 口 秀 樹 |

論文内容の要旨

近年、薄膜堆積技術の進歩に伴い、要求される材料の特性も一段と高度なものになりつつある。本研究では、RF プラズマ CVD 法による窒化ホウ素 (BN) 薄膜、窒化炭化ケイ素 (SiCN) 薄膜の 2 つの機能性絶縁膜の堆積を行い、堆積膜の物性評価を行った。また、堆積中のプラズマ特性の調査のため、画像処理法による発光分光装置を新規開発した。

本論文は 5 章構成となっており、第 1 章では、RF プラズマの概要および RF プラズマを用いた薄膜堆積について述べている。

第 2 章では、画像処理法によるプラズマ発光分光装置の開発を行い、本研究室で従来用いられてきた旧発光分光システムと、本研究にて新規開発した新システムの比較結果、各種画像処理および撮像速度の検証について述べている。新旧システムの比較の結果より、十分な互換性を有していることを確認した。また、画像処理によるノイズ除去、S/N 比の向上を実証できた。さらに、理論値 983fps の高速な撮像速度を実現した。

第 3 章は BN 膜の堆積と評価について述べている。材料ガスとして Ar, N₂ およびトリメチルボレート (TMB:B(OCH₃)₃) を用い、Ar および N₂ 流量を 10sccm, 気圧を 80Pa, TMB 混合比を 10%, RF 周波数 13.56MHz とし、(1)基板電極を接地した場合(2)直流バイアスを印可した場合の 2 通りの実験を行った。基板は非加熱とした。実験(1)において、印加電力を 80W に設定したときに B-O-N, B-O および h-BN の赤外吸収が最大となり、最高硬度 2589Hv が得られた。実験(2)において、印加電力を 80W とし、バイアス電圧を -200V としたとき、B-O-N, c-BN および h-BN の

赤外吸収が最大となり，最高硬度 4330Hv を得た．Ar⁺イオンのスパッタ作用による膜の平滑化，緻密化によるものと思われる．また，一般的な容量結合型プラズマ CVD 法によって，安全な材料ガスである TMB を用いた高硬度 BN 膜の堆積を提案できた．

第 4 章は SiCN 膜の低温堆積と評価について述べている．材料ガスとして H₂，N₂ およびテトラメチルシラン (TMS:Si(CH₃)₄) を用いた．基板温度の上昇に伴い，膜表面での吸着脱離反応の増加が見られた．特に 973K では，不純物結合の少ない良質な膜が得られた．また，H₂ 流量の増加に伴う TMS 分解効率の向上が見られた．さらに，TMS 混合比が膜表面粗さに大きな影響を与えていることがわかった．気圧 100Pa，基板温度 773K，H₂ 流量 80sccm，TMS 混合比 3～5%時において，973K 時と遜色のない膜が得られた．本研究では，TMS 混合比 5%を最良の条件と結論づける．

第 5 章では，本研究によって得られた結論について述べている．

ABSTRACT

Recently, as a great demand for high-strength and high-hardness materials is rising, improvement in performance of tools which manufacture those materials is being needed. In this research, we prepared boron-nitride (BN) and silicon carbide nitride (SiCN) thin films using RF plasma CVD method and evaluated them, and newly developed a plasma spectroscopic measurement instrument by an image processing method for the purpose of investigation into the characteristics of plasma.

This paper is composed of 5 chapters. In chapter 1, outlines of RF plasma and deposition techniques of thin films are discussed.

In chapter 2, development of a plasma spectroscopic measurement, comparison between newer system and older one, and properness of image processing techniques are discussed. As results, newer one has compatibility with older one sufficiently. Besides, noise suppression and improvement of S/N ratio was achieved by some image processing techniques. Moreover, such high-speed photography as 983fps was achieved.

In chapter 3, deposition and evaluation of BN thin films using a mixture of Trimethylborate (TMB: B(OCH₃)₃), nitrogen, and argon gas is discussed. At the condition of 10sccm in Ar and N₂ flow rate, 80Pa in pressure, 10% in mixture rate of TMB, 13.56MHz in RF frequency, 2 difference experiments are done: (1)the substrate electrode was grounded, (2)DC bias voltage was supplied to the substrate electrode. Substrate was not heated. On the experiment (1), as the power was set to 80W, the infrared absorption peaks of B-O-N, B-O, and h-BN became the highest, the hardness of the films turned 2589Hv. On the experiment (2), as the power was set to 80W, bias voltage to -200V, the infrared absorption peaks of B-O-N, c-BN, and h-BN became the highest, the hardness of the films turned 4330Hv, the highest value on this experiment. This results depends on

the smoothing and densification by sputtering of Ar^+ ions. As results, the deposition of high-hardness BN films using TMB, safety material gas, by a common charge-coupled plasma CVD method was proposed.

In chapter 4, low-temperature deposition and evaluation of SiCN thin films using a mixture of Tetramethylsilane (TMS: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), nitrogen, and hydrogen gas is discussed. It was found that the temperature of substrate increased elimination and absorption reaction on the surface, and a fine film could be deposited at the temperature of 973K. To deposit SiCN with lower temperature, H_2 flow rate was changed. As results, it was found that H_2 flow rate had great influence on the efficiency of decomposition of TMS. Moreover, the roughness of substrate was affected by the mixture rate of TMS. We could obtain the films nearly similar to the 973K ones at the state of 100Pa of pressure, 773K of substrate temperature, 80sccm of H_2 flow rate, and TMS mixture rate of 3% to 5%. In particular, 5% of TMS mixture rate could be considered as the best condition on this experiment.

In chapter 5, conclusions based on the experiments were described.

論文審査結果の要旨

この研究の目的は、非平衡プラズマを利用して機能性薄膜堆積を行い、堆積薄膜の評価を行ったものである。RF(RadioFrequency)プラズマ CVD 法を用いて半導体デバイス分野における絶縁薄膜等として期待されている炭窒化ケイ素(SiCN)ならびに鉄系材料への硬質コーティング材として有力な窒化ホウ素(BN)膜堆積に関する研究を行っている。SiCN 薄膜は、高周波領域で利用される半導体デバイスにおける低誘電率絶縁薄膜としての用途の他に、高い緻密性や内部に構成される β -CN の硬度を利用した高硬度保護膜、MEMS (Micro Electronic Mechanical Systems) としての用途にも期待される材料であり、 H_2 , N_2 およびテトラメチルシラン(TMS: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) 混合ガスを材料として低温堆積プロセスを実現している。また、BN 薄膜は、難削材加工工具などに施される硬質コーティングに利用されるダイヤモンド薄膜や DLC(Diamond-like-Carbon)薄膜に代わって鉄系素材にも適用できる高硬度の硬質コーティング材として期待される材料であり、メチルボレート(TMB: $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$)と N_2 混合ガスを材料として堆積プロセスを実現している。さらに、RF プラズマによる薄膜堆積プロセスにおけるプラズマのリアルタイム診断を行うために、画像処理法によるプラズマ発光分光装置の開発を行っている。論文提出者が所属する研究室で従来用いられてきた旧発光分光システムと、この研究にて新規開発した新システムの比較結果、各種画像処理および撮像速度の検証について述べている。新旧システムの比較の結果より、十分な互換性を有していることを確認している。また、画像処理によるノイズ除去、S/N 比の向上を実証している。さらに、理論値 983fps の

高速な撮像速度を実現している．薄膜堆積に関する成果は，電気学会論文誌に 2 編の論文として掲載されている，また，薄膜堆積に利用するプロセスプラズマ特性を診断する技術である時空間分解可能な発光分光測定システムの高速化を実現し，その成果は電気学会論文誌に 1 編の論文が掲載されている．

公開発表会後の判定会議で，審査委員全員が一致して，国内の有力論文誌の 3 編の論文を基に書かれた本論文は博士(工学)に値すると判定した．